

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284812

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F 6/08
C08F 22/40

(21)Application number : 2001-089513

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.03.2001

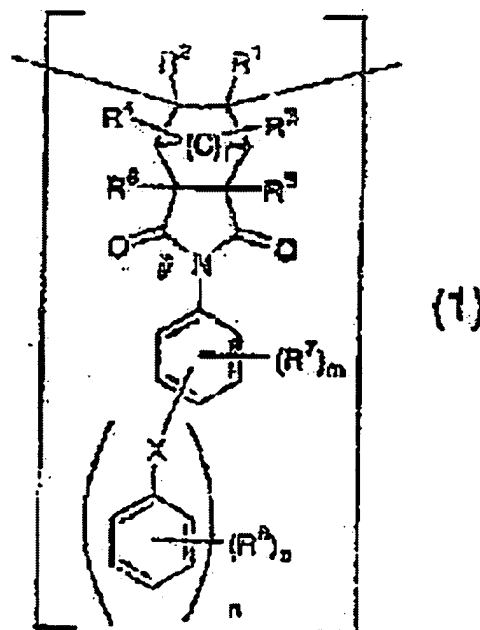
(72)Inventor : FUJIWARA TAKENORI
SUGIMOTO KAZUNORI
MORI YOICHI

(54) PRODUCTION METHOD FOR POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin with low-permittivity and refractive index.

SOLUTION: The production method for a polymer is characterized in that a polymer represented by formula (1) (wherein I is 1-2; m and n are each an integer of 0-5 provided $m+n \geq 1$; X is a direct bond, O, S, CH₂, CO, SO or SO₂; R₁ to R₄ are each H, CH₃S, F, CF₃, a 1-10C alkyl or a 6-20C aryl; R₅ and R₆ are each H or a 1-10C alkyl; and R₇ and R₈ are each H, CH₃, OCH₃, F, CF₃, OCF₃, a 1-10C alkyl or a 6-20C aryl) and prepared by the polymerization in the presence of a metal catalyst is reacted with a hydrosilane compound and/or hydrogen and then the metal catalyst is removed.



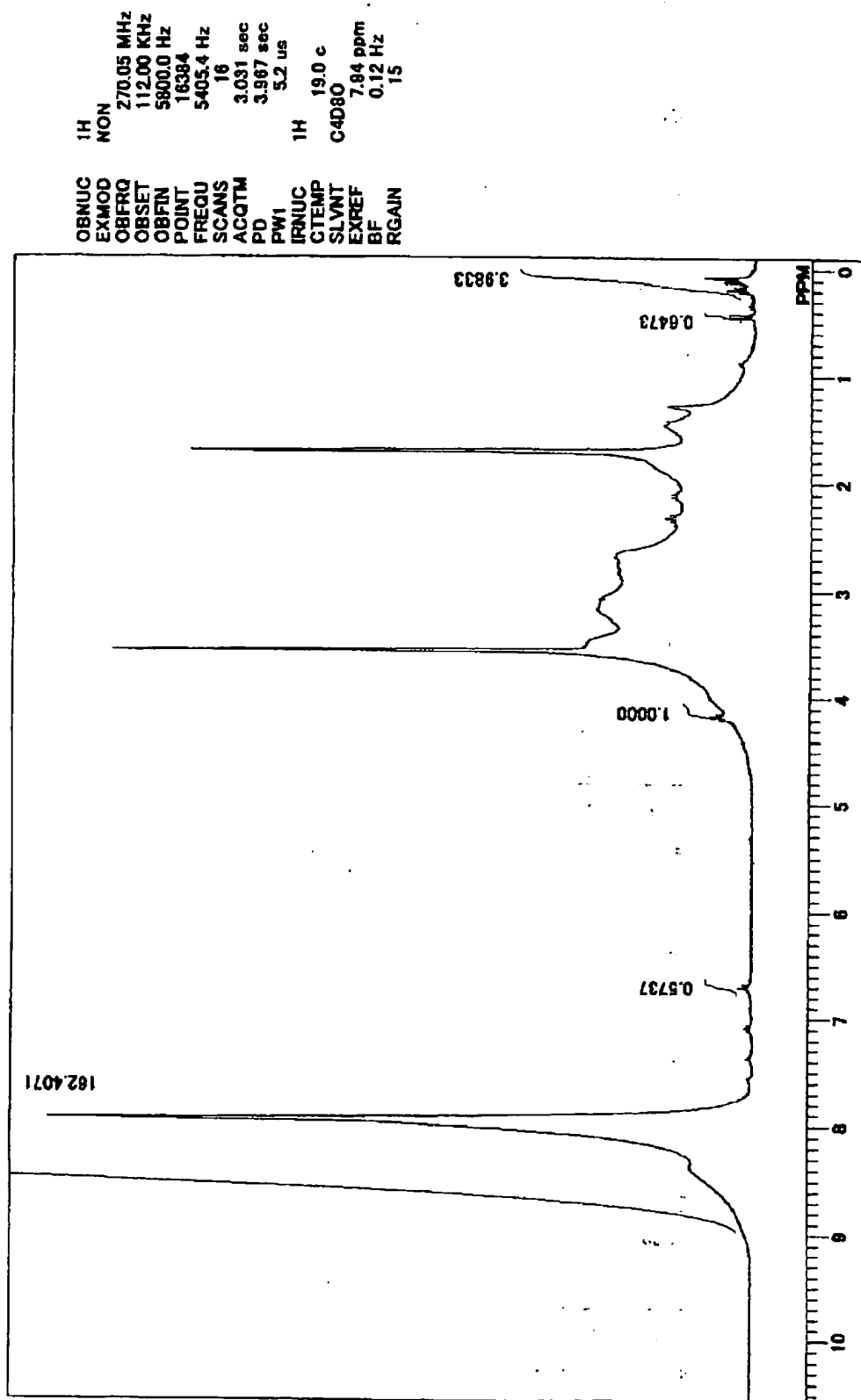
*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the polymer which consists of norbornene, its derivative, bicyclo[2.2.2] octene, and/or those derivatives.

It is related with the method of removing the metal catalyst used as a polymerization catalyst, and raising heat resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] High integration, multi-functionalization, and highly-efficient-izing of large scale integration circuit (LSI) are being enhanced reflecting progress of ultra-fine processing technology. As a result, circuit resistance and the capacitor capacitance (respectively henceforth "parasitic resistance" and "parasitic capacitance") between wiring increase, the time delay of a signal increases power consumption not only increases, but, and it has become a major factor to which the signal speed of a device falls. Therefore, lowering parasitic resistance and parasitic capacitance is called for, and as one of solution, by covering the circumference of wiring with the interlayer insulation film of a lower dielectric constant, parasitic capacitance tends to be lowered and it is going to support improvement in the speed of a device. The trial which specifically changes the silicon oxide film used for the conventional interlayer insulation film to an organic layer with a smaller dielectric constant is made.

However, it is required for an interlayer insulation film to have the outstanding heat resistance which can bear post processes, such as a film formation process at the time of mounting board manufacture, chip connection, pin attachment, with a low dielectric. In the case of this resin, heat resistance is insufficient although fluoro-resins, such as polytetrafluoroethylene, are known as typical low dielectric organic materials. Although heat-resistant organic materials are known, dielectric constants, such as conventional polyimide, an epoxy resin, and silicone resin,

are 3.0 to about 4.0, and it cannot be satisfied with the field of a low dielectric of dielectric constants. There is a problem that conventional polyimide has the large anisotropy of a dielectric constant, and dielectric constants differ in the direction between wiring and the direction between wiring layers. Although norbornene system polymer (Macromolecules, 29, 2755-2763-1996, Macromol.Chem.Phys.200,338-347-1999) is known and it has reported that heat resistance is high, The heat resistance and the low dielectric which are needed as an interlayer insulation film are not fulfilled. Although norbornene system polymer polymerizes conventionally using a metal catalyst, the performance of polymer, especially heat resistance may be spoiled [that the metal catalyst has remained in the polymer which polymerized and]. [0003]On the other hand, although it is reported by Macromol.Chem.Phys.197-3435-3453-1996 that the remains catalyst amount in polymer is removable using NaBH_4 , activated alumina, and HClHBr , These methods are not enough as the heat resistance needed as an interlayer insulation film. That is, the actual condition is that the insulating material which combines simultaneously heat resistance, and a low dielectric and the isotropy of a dielectric constant is not yet found out. The clad plate of optical-communications relations, especially an optical waveguide is expected to be a low refractive index and a low double refraction factor. In order to maintain a stable property value, it is required for water absorption to be small.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is a manufacturing method of the polymer which made removal of the metal catalyst easy, and especially Heat resistance and a low dielectric, It is in providing the manufacturing method of the polymer which consists of norbornene useful as an insulating material which has simultaneously low refractivity and the isotropy (low double refraction factor) of a dielectric constant, its derivative, bicyclo[2.2.2]octene, and/or those derivatives.

[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention is the polymer which polymerized using a metal catalyst, and a hydrosilane compound is made to react, It is a manufacturing method of polymer removing a metal catalyst, and polymer which polymerized using a metal catalyst especially is polymer being polymer which consists of norbornene and/or those derivatives.

[0006]

[Embodiment of the Invention]This invention is explained in detail. In removing the metal catalyst of the polymer which polymerized using the metal catalyst, artificers newly found out the method to which a hydrosilane compound and/or hydrogen are made to react. If the method of this invention is the polymer which polymerized using the metal catalyst, it is not what is limited especially, A poly norbornene system, a poly (bicyclo[2.2.2] octene) system, Although cyclic olefin, such as a poly (3,5-epoxy-1,2,3,6-tetrahydro lid RIKKU acid anhydride) system, a poly (maleimide) system, and a poly (maleic anhydride) system, poly (stilbene),

polyethylene, polypropylene, polystyrene, polybutadiene, etc. are raised, The polymer of cyclic olefin, such as norbornene and/or those derivatives or bicyclo[2.2.2] octene, and/or those derivatives, is especially preferred.

[0007]By carrying out the amount of metal furthermore contained in polymer to 0.1 or less % of the weight, it found out that polymer with high heat resistance was obtained. It is 0.01 or less % of the weight still more preferably 0.02 or less % of the weight more preferably. If larger than 0.1 % of the weight, the performance division heat resistance of polymer will fall.

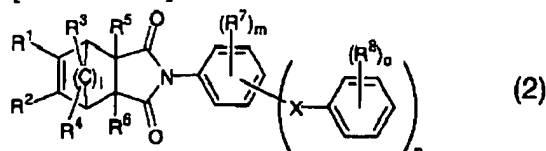
[0008]The polymerization of the norbornene performed using said metal catalyst and its derivative has a vinyl addition condensation reaction, for example. The reaction temperature of this polymerization is 0-250 **, and is room temperature -150 ** preferably. Reaction pressure in particular is not limited but can usually be carried out by ordinary pressure. Reaction time is 0.5 to 120 hours, and is usually 0.5 to 48 hours preferably. As a desirable example when using a polymerization solvent, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene, acetone, methyl ethyl ketone, Ketone, such as cyclohexanone and heptanone, 1,2-dichloroethane, Halogenated hydrocarbon, such as chloroform and chlorobenzene, 1, 2-dimethoxyethane, Diethylene glycol dimethyl ether, diethylene-glycol ethylmethyl ether, Diethylene-glycol diethylether, a tetrahydrofuran, 1,3-dioxane, Aprotic polar solvents, such as ether, such as 1,4-dioxane, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl-2-pyrrolidone, and sulfolane, etc. can be mentioned. These organic solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. The metal catalyst to be used is the 4th group or the 10th group transition metal catalyst, and usually as the example, Cp_2ZrCl_2 / methyl aluminoxane (MAO), Cp_2ZrCl_2 / methylisobutyl aluminoxane, PdCl_3 /MAO, nickel(acac)₂/MAO, nickel(acac)₂/EtAlCl₂, nickel(acac)₂ and 2H₂O/EtAlCl₂, nickel(acac)₂/TiCl₄, nickel(acac)₂/BF₃ and Et₂O, NiCl₂(PPh₃)₂/AlCl₃, Pd(acac)₂/EtAlCl₂, PdCl₂(C₆H₅ CN)₂/EtAlCl₂, PdCl₂(C₆H₅ CN)₂/TiCl₄, the catalyst system which PdCl₂(C₆H₅ CN)₂/BF₃, and Et₂O combined, The allyl Pd ion complex expressed with [(eta³-allyl) PdX] (X=BF₄, SbF₆, AsF₆, PF₆, CF₃SO₃⁻), Although the half titanocene which has an ether group in the cyclopentadienyl group of CpTiCl₃ and CpTiCl₃, the half titanocene which has an ester group in the cyclopentadienyl group of CpTiCl₃, etc. can be mentioned, it is not limited to this. the concentration of a catalyst usually receives reaction raw materials -- 0.01-10-mol % -- it is 0.1-5-mol % preferably. As for a reaction, it is preferred to carry out under inactive gas in order to suppress inactivation of a catalyst.

[0009]In this invention, it has heat resistance with especially high poly (alicyclic olefin), and is desirable from being a lower dielectric constant. This poly (alicyclic olefin) is obtained by

carrying out vinyl addition condensation of the unsaturation group content alicyclic imide compound expressed with a general formula (2) using said metal catalyst. The unsaturation group content alicyclic imide compound which is a monomer can be obtained by the reaction of the aromatic amine compound expressed with the unsaturation group content alicyclic acid anhydride expressed with a general formula (3), and a general formula (4). It can also obtain by making it react to the aromatic amine compound expressed with a general formula (4) after the vinyl addition condensation of the unsaturation group content alicyclic acid anhydride expressed with a general formula (3).

[0010]

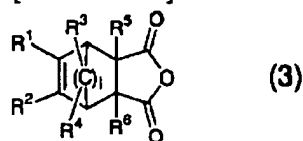
[Formula 2]



[0011] In a general formula (2), l is an integer with which 1-2 m , n , and o show the integer of 0-5, and $m+n \geq 1$ is filled. X shows direct coupling or O , S , CH_2 , CO , SO , and SO_2 . $R^1 - R^4$ -- the alkyl group of H , CH_3 , F , CF_3 , and the carbon numbers 1-10 -- or, Either of the aryl groups of the carbon numbers 6-20 is shown, and R^5 and R^6 H , or the alkyl group of the carbon numbers 1-10 is shown, and R^7 and R^8 show either the alkyl group of H , CH_3 , OCH_3 , F , CF_3 , OCF_3 , and the carbon numbers 1-10, or the aryl group of the carbon numbers 6-20.

[0012]

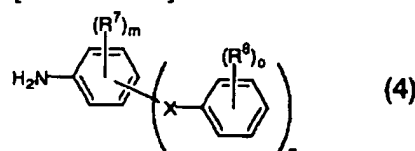
[Formula 3]



[0013] In a general formula (3), l shows the integer of 1-2. $R^1 - R^4$ show either the alkyl group of H , F , CF_3 , and the carbon numbers 1-10, or the aryl group of the carbon numbers 6-20, and R^5 and R^6 show the alkyl group of H or the carbon numbers 1-10.

[0014]

[Formula 4]



[0015] In a general formula (4), m, n, and o are integers with which the integer of 0-5 is shown and $m+n \geq 1$ is filled. X shows direct coupling or O, S, CH₂, CO, SO, and SO₂. R⁷ and R⁸ show either the alkyl group of H, CH₃, OCH₃, F, CF₃, OCF₃, and the carbon numbers 1-10, or the aryl group of the carbon numbers 6-20.

As an example of an acid anhydride used, the bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 2,3-dimethyl- bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-fluoro-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-difluoro-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-difluoro-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, 5,6,7,7, the - tetrafluoro bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-trifluoromethyl bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-bis (trifluoromethyl)-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 5,6-bis (trifluoromethyl)-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, 5,6,7,7, the - tetrakis (trifluoromethyl)-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-methyl-bicyclo [2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-dimethyl- bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-dimethyl- bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7-tetramethyl bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-ethyl- bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-diethyl- bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-diethyl- bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7-tetraethyl bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-cyclohexyl-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 7,7-dicyclohexyl bicyclo [2.2.1]hept 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, the 7-phenyl-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7-diphenyl-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7-methyl-7-phenyl-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-difluoro-7,7-diphenyl-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-dimethyl- 7,7-diphenyl-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-bis(trifluoromethyl)-7,7-diphenyl-bicyclo[2.2.1]hept 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-difluoro-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 7,7,8,8-tetrafluoro bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2,3-dicarboxylic anhydride, the 5,6-difluoro-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7,8,8-hexafluoro bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-bis(trifluoromethyl)-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7,8,8-tetrakis (trifluoromethyl)-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-bis(trifluoromethyl)-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7,8,8-hexakis (trifluoromethyl)-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-dimethyl- bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7,8,8-tetramethyl bicyclo [2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, A 5,6-dimethyl- bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2,3-

dicarboxylic anhydride, the 5,6,7,7,8,8-hexamethyl bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-diethyl- bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,7,8,8-tetraethyl bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-diethyl- bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6,7,7,8,8-hexaethyl-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-dicyclohexyl bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 7,8-diphenyl-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-difluoro-7,8-diphenyl-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, The 5,6-dimethyl-7,8-diphenyl-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, Although the 5,6-bis (trifluoromethyl)-7,8-diphenyl-bicyclo[2.2.2] oct 5-ene- 2, 3-dicarboxylic anhydride, etc. can be mentioned, it is not limited to this. As an unsaturation group content acid anhydride to be used, it is preferred that a configuration of an acid anhydride part is an exo-object.

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1]A manufacturing method of polymer being the polymer which polymerized using a metal catalyst, making a hydrosilane compound and/or hydrogen react, and removing a metal catalyst.

[Claim 3]The polymer according to claim 1, wherein polymer which polymerized using a metal catalyst is polymer which consists of norbornene and/or its derivative.

[Claim 4] A poly (alicyclic olefin) constituent, wherein the polymer according to claim 1 includes a repeating unit of structure expressed with a general formula (1).

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^2 \quad \text{R}^1 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R}^4 \quad \text{C} \quad \text{R}^3 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^6 \quad \text{R}^5 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{O} \quad \text{N} \quad \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} (\text{R}^7)_m \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} (\text{R}^8)_n \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{X}
 \end{array}
 \quad (1)$$

(In a general formula (1), l is an integer with which 1-2m, n, and o show the integer of 0-5, and m+n>=1 is filled.) X shows direct coupling or O, S, CH₂, CO, SO, and SO₂. R¹ - R⁴ -- the alkyl group of H, CH₃, F, CF₃, and the carbon numbers 1-10 -- or, Either of the aryl groups of the

carbon numbers 6-20 is shown, and R^5 and R^6 H, or the alkyl group of the carbon numbers 1-10 is shown, and R^7 and R^8 show either the alkyl group of H, CH_3 , OCH_3 , F, CF_3 , OCF_3 , and the carbon numbers 1-10, or the aryl group of the carbon numbers 6-20.

[Claim 5] A poly (alicyclic olefin) constituent, wherein weight average molecular weight of the polymer according to claim 3 is 500-5 million.

[Claim 6] R^7 of the polymer according to claim 3, a poly (alicyclic olefin) constituent, wherein at least one of the R^8 is CF_3 .

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284812

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

1)Int.Cl.

C08F 6/08
C08F 22/40

1)Application number : 2001-089513

(71)Applicant : TORAY IND INC

2)Date of filing : 27.03.2001

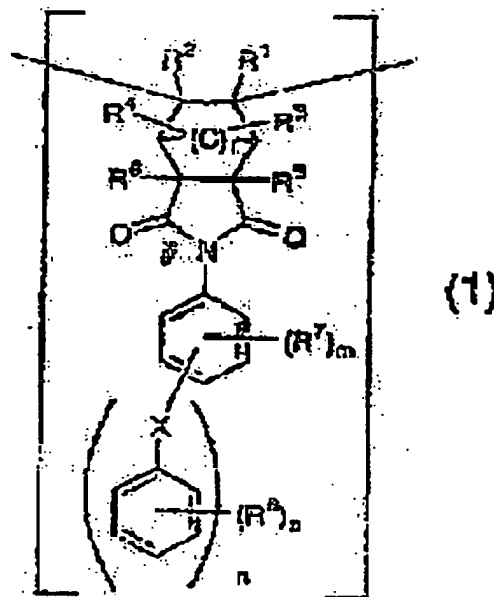
(72)Inventor : FUJIWARA TAKENORI
SUGIMOTO KAZUNORI
MORI YOICHI

4) PRODUCTION METHOD FOR POLYMER

7)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin with low-permittivity and refractive index.

SOLUTION: The production method for a polymer is characterized in that polymer represented by formula (1) (wherein I is 1-2; m and n are each an integer of 0-5 provided $m+n \geq 1$; X is a direct bond, O, S, CH₂, CO, SO or SO₂; R₁ to R₄ are each H, CH₃S, F, CF₃, a 1-10C alkyl or a 6-20C aryl; R₅ and R₆ are each H or a 1-10C alkyl; and R₇ and R₈ are each H, CH₃, OCH₃, F, CF₃, OCF₃, a 1-10C alkyl or a 6-20C aryl) and prepared by the polymerization in the presence of a metal catalyst is reacted with hydrosilane compound and/or hydrogen and then the metal catalyst is removed.



LEGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-284812

(P2002-284812A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl.⁷C 0 8 F 6/08
22/40

識別記号

F I

C 0 8 F 6/08
22/40

テーマコード(参考)

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-89513(P2001-89513)

(22)出願日 平成13年3月27日(2001.3.27)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 藤原 健典

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 杉本 和則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 森 与一

滋賀県大津市大平2-10-24

Fターム(参考) 4J100 AM42P BA04P BA14P BA53P

BA55P BA58P BB18P BC43P

CA01 GA02 GA22

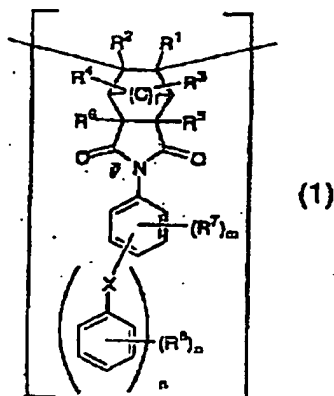
(54)【発明の名称】 ポリマーの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】低誘電率低屈折率樹脂を提供する。

【解決手段】金属触媒を用いて重合した下記一般式

(1)で示されるポリマーに、ヒドロシラン化合物および/または水素を反応させ、金属触媒を除去することを特徴とするポリマーの製造方法。



(一般式(1)において、Iは1~2、m、n、oは0~5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。X

は直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂を示す。R¹~R⁴はH、CH₃、F、CF₃、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、R⁵、R⁶はH、または炭素数1~10のアルキル基を示し、R⁷、R⁸はH、CH₃、OCH₃、F、CF₃、OCF₃、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示す。)

【特許請求の範囲】

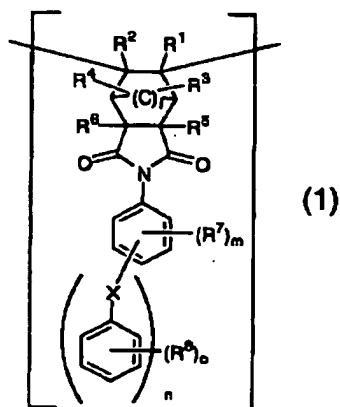
【請求項1】金属触媒を用いて重合したポリマーであって、ヒドロシラン化合物および／または水素を反応させ、金属触媒を除去することを特徴とするポリマーの製造方法。

【請求項2】ヒドロシラン化合物および／または水素を反応させた後のポリマーに含まれる金属量が0.1重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のポリマー。

【請求項3】金属触媒を用いて重合したポリマーがノルボルネンおよび／またはその誘導体からなるポリマーであることを特徴とする請求項1記載のポリマー。

【請求項4】請求項1記載のポリマーが一般式(1)で表される構造の繰り返し単位を含むことを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)組成物。

【化1】



(一般式(1)において、lは1~2、m、n、oは0~5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂を示す。R¹~R⁴はH、CH₃、F、CF₃、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、R⁵、R⁶はH、または炭素数1~10のアルキル基を示し、R⁷、R⁸はH、CH₃、OC₂H₅、F、CF₃、OCF₃、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示す。)

【請求項5】請求項3記載のポリマーの重量平均分子量が500~500000であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)組成物。

【請求項6】請求項3記載のポリマーのR⁷、R⁸の少なくとも1つがCF₃であることを特徴とするポリ(脂環式オレフィン)組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノルボルネンやその誘導体、ビシクロ[2.2.2]オクテンおよび／またはそれらの誘導体からなるポリマーの製造方法に関するものであり、重合触媒として用いた金属触媒を除去し、

かつ耐熱性を向上させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】大規模集積回路(LSI)は、微細加工技術の進歩を反映して、高集積化、多機能化、高性能化の一途をたどっている。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量(以下、それぞれ「寄生抵抗」、「寄生容量」という)が増大して、消費電力が増大するだけでなく、信号の遅延時間も増大して、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっている。そのため、寄生抵抗や寄生容量を下げるのが求められており、その解決策の一つとして、配線の周辺を低誘電率の層間絶縁膜で被うことにより、寄生容量を下げて、デバイス的高速化に対応しようとしている。具体的には、従来の層間絶縁膜に用いられている酸化ケイ素膜を、より誘電率の小さい有機膜に替える試みがなされている。しかし、層間絶縁膜には、低誘電性ととともに、実装基板製造時の薄膜形成工程や、チップ接続、ピン付け等の後工程に耐えられる優れた耐熱性を有することが必要である。代表的な低誘電性有機材料としてポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂が知られているが、この樹脂の場合耐熱性が不十分である。また、耐熱性の有機材料が知られているが、従来のポリイミド、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の誘電率は3.0~4.0程度であり、低誘電性の面で満足できない。また、従来のポリイミドは誘電率の異方性が大きく、配線間方向と配線層間方向で誘電率が異なるという問題がある。また、ノルボルネン系ポリマー(Macromolecules, 29, 2755-2763, 1996, Macromol. Chem. Phys. 200, 338-347, 1999)が知られており、耐熱性が高いことを報告しているが、層間絶縁膜として必要とされる耐熱性と低誘電性を満たしていない。従来、ノルボルネン系ポリマーは金属触媒を用いて重合を行うが、重合したポリマー中に金属触媒が残留したままであると、ポリマーの性能、特に耐熱性を損なう可能性がある。

【0003】一方、Macromol. Chem. Phys. 197, 3435-3453, 1996では、NaBH₄、活性アルミナ、HCl、HBrを用いてポリマー中の残留触媒量を除去することができると報告されているが、これらの方法では、層間絶縁膜として必要とされる耐熱性が十分でない。すなわち、耐熱性と低誘電性、誘電率の等方性を同時に兼ね備えた絶縁材料は、未だ見出されていないのが現状である。また、光通信関係、特に光導波路のクラッド材には低屈折率、低複屈折率であることが期待されている。さらに、安定な物性値を保つには、吸水率が小さいことが必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、金属触媒の除去を容易にしたポリマーの製造方法で、なかでも耐熱性と低誘電性、低屈折性、誘電率の等方性(低複屈折率)を同時に兼ね備えた絶縁材料として有用なノルボル

ネンやその誘導体、ビシクロ[2. 2. 2]オクテンおよび/またはそれらの誘導体からなるポリマーの製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属触媒を用いて重合したポリマーであって、ヒドロシラン化合物を反応させ、金属触媒を除去することを特徴とするポリマーの製造方法であり、なかでも金属触媒を用いて重合したポリマーがノルボルネンおよび/またはそれらの誘導体からなるポリマーであることを特徴とするポリマーである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明について、詳細に説明する。発明者らは、金属触媒を用いて重合したポリマーの金属触媒を除去するにあたり、ヒドロシラン化合物および/または水素を反応させる方法を新たに見いだした。本発明の方法は金属触媒を用いて重合したポリマーであれば、特に限定されるものではなく、ポリノルボルネン系、ポリ(ビシクロ[2. 2. 2]オクテン)系、ポリ(3, 5-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタリック酸無水物)系、ポリ(マレイミド)系、ポリ(無水マレイン酸)系等の環状オレフィン、ポリ(スチルベン)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン等があげられるが、なかでもノルボルネンおよび/またはそれらの誘導体、またはビシクロ[2. 2. 2]オクテンおよび/またはそれらの誘導体等の環状オレフィンの重合体が好ましい。

【0007】さらにポリマー中に含まれる金属量を0.1重量%以下にすることで、耐熱性が高いポリマーが得られることを見いだした。より好ましくは0.02重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%以下である。0.1重量%より大きいと、ポリマーの性能とりわけ耐熱性が低下してしまう。

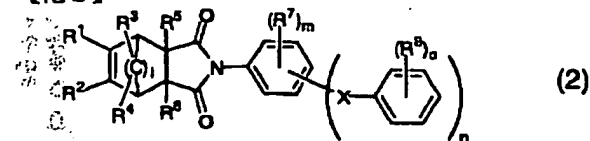
【0008】前記金属触媒を用いて行われるノルボルネンおよびその誘導体の重合は、例えば、ビニル付加重合反応がある。この重合の反応温度は、0~250℃であり、好ましくは室温~150℃である。反応圧力は特に限定されず、通常、常圧で実施することができる。また、反応時間は、通常、0.5~120時間であり、好ましくは0.5~48時間である。重合溶媒を用いる時の好ましい具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ヘプタノン等のケトン類、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトア

ミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒等を挙げることができる。また、これらの有機溶媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。用いる金属触媒は、通常、第4属あるいは第10属遷移金属触媒であり、その具体例としては、 Cp_2ZrCl_2 /メチルアルミノキサン(MAO)、 Cp_2ZrCl_2 /メチルイソブチルアルミノキサン、 $PdCl_2$ /MAO、 $Ni(acac)_2$ /MAO、 $Ni(acac)_2$ /EtAlCl₂、 $Ni(acac)_2 \cdot 2H_2O$ /EtAlCl₂、 $Ni(acac)_2$ /TiCl₄、 $Ni(acac)_2$ /BF₃·Et₂O、 $NiCl_2(PPh_3)_2$ /AlCl₃、 $Pd(acac)_2$ /EtAlCl₂、 $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ /EtAlCl₂、 $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ /TiCl₄、 $PdCl_2(C_6H_5CN)_2$ /BF₃·Et₂Oの組み合わせた触媒系、 $[(\eta^3-allyl)PdX]$ (X=BF₄, SbF₆, AsF₆, PF₆, CF₃SO₃⁻)で表されるアリルPdイオン錯体、 $CpTiCl_3$ 、 $CpTiCl_3$ のシクロペンタジエニル基にエーテル基を有するハーフチタノセン、 $CpTiCl_3$ のシクロペンタジエニル基にエステル基を有するハーフチタノセン等を挙げることができるがこれに限定されない。触媒の濃度は、通常、反応原料に対して、0.01~10モル%、好ましくは、0.1~5モル%である。また、反応は触媒の失活を抑えるため、不活性ガス下で行うのが好ましい。

【0009】本発明において、特に、ポリ(脂環式オレフィン)が高い耐熱性を有し、かつ低誘電率であることから好ましい。このポリ(脂環式オレフィン)は、一般式(2)で表される不飽和基含有脂環式イミド化合物を、前記金属触媒を用いてビニル付加重合することにより得られる。モノマーである不飽和基含有脂環式イミド化合物は、一般式(3)で表される不飽和基含有脂環式酸無水物と一般式(4)で表される芳香族アミン化合物の反応により得ることができる。また、一般式(3)で表される不飽和基含有脂環式酸無水物のビニル付加重合後に、一般式(4)で表される芳香族アミン化合物と反応させることにより得ることもできる。

【0010】

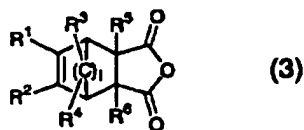
【化2】



【0011】一般式(2)において、lは1~2、m、n、oは0~5の整数を示し、m+n≥1を満たす整数である。Xは直接結合、またはO、S、CH₂、CO、SO、SO₂を示す。R¹~R⁴はH、CH₃、F、CF₃、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、R⁵、R⁶はH、または炭素数1~10のアルキル基を示し、R⁷、R⁸はH、CH₃、OCH₃、F、CF₃、OCF₃、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示す。

【0012】

【化3】

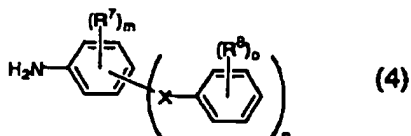


(3)

【0013】一般式(3)において、 l は1~2の整数を示す。 $R^1 \sim R^4$ はH、F、 CF_3 、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示し、 R^5 、 R^6 はH、または炭素数1~10のアルキル基を示す。

【0014】

【化4】



(4)

【0015】一般式(4)において、 m 、 n 、 o は0~5の整数を示し、 $m+n \geq 1$ を満たす整数である。 X は直接結合、またはO、S、 CH_2 、CO、SO、 SO_2 を示す。 R^7 、 R^8 はH、 CH_3 、 OCH_3 、F、 CF_3 、 OCF_3 、炭素数1~10のアルキル基もしくは、炭素数6~20のアリール基のいずれかを示す。

用いられる酸無水物の具体例としては、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、2,3-ジメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-フルオロビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジフルオロビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジフルオロビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラフルオロビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-トリフルオロメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ビス(トリフルオロメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ビス(トリフルオロメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラキス(トリフルオロメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-メチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラメチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-エチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン

酸無水物、7,7-ジエチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジエチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7-テトラエチルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-シクロヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジシクロヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-フェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7-メチル-7-フェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジフルオロ-7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジメチル-7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ビス(トリフルオロメチル)-7,7-ジフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ジフルオロビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7,8,8-テトラフルオロビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジフルオロビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7,8,8-ヘキサフルオロビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ビス(トリフルオロメチル)ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7,8,8-テトラキス(トリフルオロメチル)ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7,8,8-ヘキサキス(トリフルオロメチル)ビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ジメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,7,8,8-テトラメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6-ジメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、5,6,7,7,8,8-ヘキサメチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、7,8-ジエチルービスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン

酸無水物、7, 7, 8, 8-テトラエチル-ビシクロ
 [2, 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン
 酸無水物、5, 6-ジエチル-ビシクロ [2, 2, 2]
 オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5,
 6, 7, 7, 8, 8-ヘキサエチル-ビシクロ [2,
 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水
 物、7, 8-ジシクロヘキシル-ビシクロ [2, 2,
 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、
 7, 8-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-
 5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5, 6-ジフ
 ルオロ-7, 8-ジフェニル-ビシクロ [2, 2, 2]
 オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5,
 6-ジメチル-7, 8-ジフェニル-ビシクロ [2,
 2, 2] オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水
 物、5, 6-ビス(トリフルオロメチル)-7, 8-ジ
 フェニル-ビシクロ [2, 2, 2] オクト-5-エン-
 2, 3-ジカルボン酸無水物、等を挙げることができ
 るがこれに限定されない。用いる不飽和基含有酸無水物と
 しては、酸無水物部の立体配置が *exo*-体であるのが
 好ましい。

【0016】用いられる芳香族アミン化合物の具体例と
 しては、2-トリフルオロメチルアニリン、3-トリフ
 ルオロメチルアニリン、4-トリフルオロメチルアニ
 リン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、
 2, 4-ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 5-
 ビス(トリフルオロメチル)アニリン、2, 6-ビス
 (トリフルオロメチル)アニリン、3, 4-ビス(トリ
 フルオロメチル)アニリン、3, 5-ビス(トリフルオ
 ロメチル)アニリン、2, 4, 6-トリス(トリフルオ
 ロメチル)アニリン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタキス
 (トリフルオロメチル)アニリン、2-フルオロ-3-
 トリフルオロアニリン、2-フルオロ-4-トリフルオ
 ロアニリン、2-フルオロ-5-トリフルオロアニリ
 ン、3-フルオロ-4-トリフルオロアニリン、3-フ
 ルオロ-5-トリフルオロアニリン、2-メチル-3-
 トリフルオロアニリン、2-メチル-4-トリフルオ
 ロアニリン、2-メチル-5-トリフルオロアニリン、3-
 メチル-4-トリフルオロアニリン、3-メチル-5-
 トリフルオロアニリン、2-フェニル-3-トリフル
 オロアニリン、2-フェニル-4-トリフルオロアニ
 リン、2-フェニル-5-トリフルオロアニリン、3-フ
 エニル-4-トリフルオロアニリン、3-フェニル-5-
 トリフルオロアニリン、2-(3-トリフルオロメチ
 ルフェニル)アニリン、3-(3-トリフルオロメチル
 フェニル)アニリン、4-(3-トリフルオロメチルフ
 エニル)アニリン、2-[3, 4-ビス(トリフルオロ
 メチル)フェニル]アニリン、3-[3, 4-ビス(トリ
 フルオロメチル)フェニル]アニリン、4-[3, 4-ビ
 ス(トリフルオロメチル)フェニル]アニリン、2-
 [2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニ
 50

リン、3-[2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェ
 ノキシ]アニリン、4-[2, 4-ビス(トリフルオロメ
 チル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 4-ビス(トリ
 フルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-[3, 4-
 ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-
 -[3, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]ア
 ニリン、2-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フ
 エノキシ]アニリン、3-[3, 5-ビス(トリフルオロ
 メチル)フェノキシ]アニリン、4-[3, 5-ビス(ト
 リフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4-ビ
 ス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]ア
 ニリン、2, 3-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメ
 チル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビ
 ス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3,
 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノ
 キシ]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフル
 オロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 4, 6-トリ
 ス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]ア
 ニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフル
 オロメチル)フェノキシ]アニリン、3-フルオロ-4-
 -[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]ア
 ニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリ
 フルオロメチル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ジ
 フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)
 フェノキシ]アニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3,
 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリ
 ン、2-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリ
 フルオロメチル)フェノキシ]アニリン、3-トリフ
 ルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
 ル)フェノキシ]アニリン、2, 5-ビス(トリフルオ
 ロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
 ル)フェノキシ]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオ
 ロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
 ル)フェノキシ]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオ
 ロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
 ル)フェノキシ]アニリン、2-[3, 5-ビス(トリフ
 ルオロメチル)ベンジル]アニリン、3-[3, 5-ビス
 (トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、4-[3,
 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、
 2, 4-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベ
 ンジル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフ
 ルオロメチル)ベンジル]アニリン、3, 5-ビス[3,
 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、
 2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチ
 ル)ベンジル]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-
 ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、3-
 フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)
 ベンジル]アニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-
 ビス(トリフルオロメチル)ベンジル]アニリン、
 2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオ

10

20

30

40

50

[illegible]

(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 4, 6-トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-フルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ジフルオロ-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3-トリフルオロメチル-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)-4-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルスルホニル]アニリン、等を挙げることができるがこれに限定されない。

【0017】また、本発明の不飽和基含有脂環式イミドは、他の不飽和基含有化合物と共重合しても良い。

【0018】以上のような重合反応により、前記一般式(1)で表される繰返し単位を含有するポリ(脂環式オレフィン)を得ることができる。このようにして得られたポリ(脂環式オレフィン)をポリマー溶液とし、これにヒドロシラン化合物を滴下および/または水素雰囲気下中で攪拌すると、ポリマー末端の金属触媒及びポリマー中に含有している金属触媒と反応して金属が析出する。これを濾過で取り除くことで、金属触媒をポリマーから除去することができる。また、この処理を行ったポリマーの末端には、シリル基や水素が導入されるので、耐熱性が向上する。

【0019】本発明で用いる好ましいヒドロシラン化合物としては、トリクロロシラン、トリエチルシラン、ジエチルメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリエトキシシラン、エトキシジメチルシラン、ジメトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ハイドロジェンシルセスキオキサン等があげられるがこれらに限定されない。また、これら2種類以上を組み合わせることもできる。本発明のポリマーにヒドロシラン化合物および/または水素と反応する際の溶媒としては、テトラヒドロフ

ン、ジオキサン、ジエチルエーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルアセテート、酢酸エチル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ガンマーブチロラクトン、N-メチルピロリドン、水、酢酸等があげられるがこれに限定されない。また、2種類以上の溶媒を組み合わせることもできる。ヒドロシラン化合物および/または水素を反応させる際、どちらか一方を単独で反応させても良いし、両方同時に反応させても良いし、順次反応させても良く、順序は特に限定されない。

【0020】本発明のポリ(脂環式オレフィン)の重量平均分子量に制限はないが、好ましくは500~5000000であり、さらに好ましくは、1000~1000000である。本発明のポリ(脂環式オレフィン)は、低誘電率、低屈折率でかつ耐熱性に優れ、その誘電率(1kHz)は、2.5以下、屈折率は1.5以下であり、400℃30分熱処理した時の熱重量減少率が5%以下好ましくは3%以下である。またガラス転移温度(Tg)は250℃以上、好ましくは300℃以上である。

【0021】また、必要に応じて本発明のポリ(脂環式オレフィン)組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤を混合しても良い。さらに、下地との接着性を向上する目的で、シランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤をポリ(脂環式オレフィン)組成物のワニスに加えたり、基板を前処理することもできる。

【0022】したがって、本発明のポリ(脂環式オレフィン)は、特にLSIにおける層間絶縁膜として極めて好適に使用することができるほか、一般の絶縁材料としても有用である。また、光通信関係、特に光導波路のクラッド材としても有用である。

【0023】

【実施例】以下本発明をより詳細に説明するために、実施例および比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

特性の測定方法

重量平均分子量の測定

ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)(Model 510 (Waters社製))を用いて、ポリスチレン換算にて重量平均分子量(Mw)を測定した。

【0024】膜厚の測定

シリコンウエハーに製膜した膜に傷を付け、その傷の深さを触針計"サーフコム"1500A((株)東京精密)で測定し、その深さを膜の厚さとした。

【0025】誘電率の測定

ポリ(脂環式オレフィン)膜の1kHzにおける静電容

量を横川・ヒューレット・パッカード社製のLCRメーター4284Aを用いて測定し、下記式により誘電率(ϵ)を求めた。

$\epsilon = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S$ (但し、 C は静電容量、 d は試料膜厚、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 S は上部電極面積である。)

【0026】赤外吸収スペクトル(IR)測定
不飽和基含有脂環式イミドはKBr法で測定し、ポリ(脂環式オレフィン)はシリコンウエハー上に製膜したものをそのまま測定した。測定装置はフーリエ変換赤外分光光度計「FT-720」(堀場製作所(株)製)を用いた。

【0027】核磁気共鳴スペクトル($^1\text{H-NMR}$)の測定

溶媒 CDCl_3 または $\text{THF}-d_8$ に溶解し、270MHzで測定した。測定装置は超伝導FTNMR「EX-270」(日本電子データム(株)製)を用いた。

【0028】ガラス転移温度(T_g)の測定
示差走査熱量計DSC-50(島津製作所(株)製)により、窒素雰囲気中、昇温速度20℃/分で測定した。

【0029】熱重量減少率(T_d)の測定
熱重量測定装置TGA-50(島津製作所(株)製)を用い、窒素中、250℃1時間熱処理後、昇温速度10℃/分で加熱して400℃に到達した時点をも100%とし、そのまま30分熱処理したときの重量減少率(%)を測定した。

【0030】ポリマー中の金属の残量の測定
誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)(パーキンエルマー社製オプティマ4300DV)を用いて測定し、金属残量の重量分率(%)を算出した。

【0031】参考例1 exo-ナジック酸の製造
exo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(exo-ナジック酸)の合成
endo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物(endo-ナジック酸)100g(0.61mol)を、窒素下、200℃で6時間攪拌して熱異性化させた。反応物を120℃まで冷却し、トルエン100mlを加えた後、室温まで冷却すると淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶をトルエンで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を32.83g得た。 $^1\text{H-NMR}$ およびIRから目的化合物であると同定した。

【0032】融点:143~144℃
赤外吸収スペクトル:1860、1778 cm^{-1} (C=O)

1218、913 cm^{-1} (C-O)
 $^1\text{H-NMR}$:(CDCl_3 , ppm):6.34(s, 2H, CH=CH)、3.45(s, 2H, CH)、

3.01(s, 2H, CH)、1.56(d-d, 2H, CH_2)。

【0033】参考例2 パラジウム錯体の製造

塩化パラジウム(II)2g(0.011mol)を塩酸(3.6%)5mlに加熱しながら溶解し、冷却後エタノール150mlを加えた。この反応液を濾過後、濾液に2,5-ノルボルナジエン2.31g(0.025mol)を加えたところ、黄色固体が析出した。濾過により固体を分離し、減圧下で乾燥し、ビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド3.07gを得た。

【0034】このビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド2.62g(0.0097mol)、炭酸ナトリウム0.88g(0.0083mol)にメタノール35mlを加え、窒素下、室温で2時間攪拌して反応させた。反応液を濾過により分離し、減圧下で乾燥したところ、ビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体2.57gを淡黄色の粉末として得た。

【0035】さらに、このビスクロ[2.2.1]ヘプタジエン-パラジウムクロリド二量体をクロロベンゼンに溶解させた後、1.6等量のテトラフルオロホウ酸銀を加え、室温で15分攪拌し、目的とするパラジウム錯体の溶液を得た。この溶液を不飽和基含有脂環式イミドの重合触媒として用いた。

【0036】参考例3 ナジイミドAの製造
N-{3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル}ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物6.85g(0.04mol)を氷酢酸34ml(20w/v)に溶解した。この溶液に3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン10.19g(0.04mol)を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水600mlに注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を11.62g得た。 $^1\text{H-NMR}$ およびIRから目的化合物であると同定した。

【0037】融点:128~129℃
赤外吸収スペクトル:3116, 3074, 2962, 2892 cm^{-1} (CH)1709 cm^{-1} (C=O(イミド))

$^1\text{H-NMR}$:(CDCl_3 , ppm):7.89(s, 1H, Ar-H)、7.85(s, 2H, Ar-H)、6.38(t, 2H, CH=CH)、3.44(s, 2H, CH)、2.91(s, 2H, CH)、1.57(d-d, 2H, CH_2)。

【0038】参考例4 ナジイミドBの製造

N-(4-トリフルオロメチルフェニル)ピシクロ
[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ピシクロ [2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物 9. 26 g (0. 06 モル) を氷酢酸 46 ml (20 w/v) に溶解した。この溶液に 4-トリフルオロメチルアニリン 10 g (0. 06 モル) を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水 600 ml に注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を 13. 12 g 得た。¹H-NMR および IR から目的化合物であると同定した。

【0039】融点：202~204℃

赤外吸収スペクトル：3112、3081、2989、2888 cm⁻¹ (CH) 1708 cm⁻¹ (C=O (イミド))

¹H-NMR: (CDCl₃, ppm): 7. 59 (d, 4H, Ar-H)、6. 37 (t, 2H, CH=C H)、3. 43 (s, 2H, CH)、2. 89 (s, 2H, CH)、1. 56 (d-d, 2H, CH₂)。

【0040】参考例5 ナジイミドCの製造

N-[3-トリフルオロメチル-4-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ)ピシクロ [2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミドの合成

exo-ピシクロ [2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物 5. 75 g (0. 04 モル) を氷酢酸 29 ml (20 w/v) に溶解した。この溶液に 3-トリフルオロメチル-4-(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノキシ)アニリン 15 g (0. 04 モル) を滴下し、窒素下、120℃で8時間攪拌して反応させた。反応液を冷却後、水 600 ml に注ぐと淡黄色の結晶が析出した。さらに、この結晶を酢酸エチルで再結晶することにより無色透明の針状結晶を得た。濾過により、結晶を分離し、減圧下で乾燥し、目的の化合物を 13. 61 g 得た。¹H-NMR および IR から目的化合物であると同定した。

【0041】融点：176~178℃

赤外吸収スペクトル：3108、3074、2993、2889 cm⁻¹ (CH) 1705 cm⁻¹ (C=O (イミド))

¹H-NMR: (CDCl₃, ppm): 7. 07-7. 73 (m, 6H, Ar-H)、6. 38 (t, 2H, CH=CH)、3. 44 (s, 2H, CH)、2. 91 (s, 2H, CH)、1. 57 (d-d, 2H, CH₂)

実施例1 ポリマーAの合成

窒素下、参考例2で得られたパラジウム錯体のクロロペ

ンゼン溶液 400 ml に、参考例3で得られたナジイミド A 36. 4 g (0. 097 モル) を加え、室温で36時間反応させた。この反応液を濾過し固体をNMP、水、メタノールで洗浄した後、減圧下にて乾燥しポリマー 1 A 16. 1 g を得た。このポリマー 1 A 1. 0 g をテトラヒドロフラン (THF) 10 g に溶解し、ポリマー 1 A 溶液とした。ジメチルフェニルシラン 1 g を加え、24時間攪拌した。析出した黒色沈澱 (Pd) を濾過で取り除き、濾液をヘキサンに投入し白色沈澱を得た。この沈澱を濾取し、減圧下にて乾燥し、ポリマー A を得た。収量は 0. 9 g であった。重量平均分子量 (Mw) は 39000 であった。ポリマー中の Pd 濃度は 0. 1 重量% 以下であった。

【0042】前述のポリマー A 0. 7 g を 2-ヘプタノン 2. 1 g に溶解した。この溶液を住友電気工業 (株) 製四弗化エチレン樹脂製フィルター (ポアサイズ 0. 2 μm) を用いて濾過した。つぎに、この溶液を 6×6 cm の Al 基板上およびシリコンウエハー上に回転塗布し、ついで、ホットプレート (大日本スクリーン (株) 製 SKW-636) を用いて、80℃で3分、前乾燥し、さらにオープン (光洋リンドバーク (株) 製イナートオープン) を用いて、140℃で0. 5時間、250℃で1時間乾燥することにより、透明な膜を得た。その後、Al 基板上に形成したこのポリマー膜上にマスクをして Al を真空蒸着し、上部電極を形成して誘電率 (ε) 測定試料とした。その試料の誘電率を測定した結果、ε=2. 3 であり低い値であった。

【0043】また、ガラス転移温度 (Tg) 及び、熱重量減少 (Td) を測定した。Tg は 400℃まで検出されず、Td は 2 wt % 以下であった。

【0044】実施例2~5、比較例1

用いたモノマー、ヒドロシラン化合物を表1に示した通りにした以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。(略号：ジメチルフェニルシラン (DMPS)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (TMD S)、トリエトキシシラン (TES))。

【0045】実施例6

実施例1のポリマー 1 A 2 g を THF 20 g に溶解し、水素雰囲気下で48時間攪拌して水素とポリマー 1 A を反応させた。析出した黒色沈澱 (Pd) を濾過で取り除き、濾液をヘキサンに投入し白色沈澱を得た。この沈澱を濾取し、減圧下にて乾燥し、ポリマー Z を 1. 9 g 得た。このポリマーの評価は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0046】実施例7

実施例6のポリマー Z 1 g を THF 10 g に溶解し、DMPS 1 g を加え、24時間攪拌した。析出した黒色沈澱 (Pd) を濾過で取り除き、濾液をヘキサンに投入し白色沈澱を得た。この沈澱を濾取し、減圧下にて乾燥し、ポリマーを 1. 9 g 得た。このポリマーの評価は実

実施例1と同様に行った。結果を表1示す。

【0047】比較例2

用いたヒドロシラン化合物のかわりに NaBH_4 とした *

表1

	モノマー	金属触媒処理剤	熱重量減少 (wt%)	金属残量 (%)	誘電率
実施例1	ナジイミドA	DMPS	<2	<0.1	2.3
実施例2	ナジイミドA	TMDS	<2	<0.1	2.3
実施例3	ナジイミドA	TES	<2	<0.1	2.3
実施例4	ナジイミドB	DMPS	<2	<0.1	2.5
実施例5	ナジイミドC	DMPS	<2	<0.1	2.3
実施例6	ナジイミドA	水素(ガス)	<2	<0.1	2.3
実施例7	ナジイミドA	水素(ガス)、DMPS	<2	<0.1	2.3
比較例1	ナジイミドA	なし	4	0.17	2.3
比較例2	ナジイミドA	NaBH_4	11	<0.1	2.3

【0049】

【発明の効果】本発明によって得られたポリ(脂環式オレフィン)は、良好な低誘電率、低屈折率、低複屈折率を維持しつつ、とりわけ耐熱性に優れており、プリント基板やLSI用の層間絶縁膜や光部品等として極めて良

* 以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

好に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で合成したポリマーAの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

【図1】

